

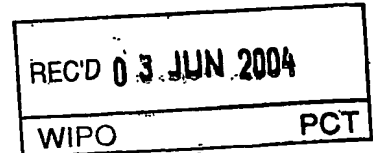
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

09. 4. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 5 月 6 日



出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 2 7 9 5 5
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 2 7 9 5 5]

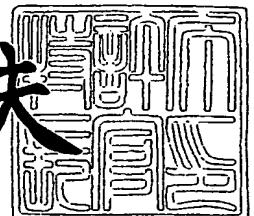
出 願 人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-4229

【提出日】 平成15年 5月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 83/04

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 2 - 2 3 浩然寮

 【氏名】 橋本 友道

【発明者】

 【住所又は居所】 神戸市灘区高德町 1 - 2 - 1 3 - 2 0 2

 【氏名】 高木 彰

【発明者】

 【住所又は居所】 神戸市須磨区中島町 2 - 5 - 1 9 - 3 0 2

 【氏名】 三枝 一範

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 グラフト共重合体及びそれを含有する難燃性に優れた樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グラフト交叉剤に変成されたラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) 30～95重量部の存在下に、グラフト交叉剤 (B) 0.1～10重量部を添加して反応させ、さらにビニル系単量体 (C) 5～70重量部 ((A)、(B)、(C) 合わせて100重量部) を1段以上重合して得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項2】 グラフト交叉剤に変成されたラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) 30～95重量部の存在下に、グラフト交叉剤 (B) 0.1～10重量部を添加して反応させ、さらに分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (D) 100～20重量%およびその他の共重合可能な単量体 (E) 0～80重量%からなる単量体 (F) 0～10重量部を1段以上反応させ、さらにビニル系単量体 (C) 5～70重量部 ((A)、(B)、(F)、(C) 合わせて100重量部) を1段以上重合して得られる請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項3】 グラフト交叉剤に変成されたラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) 30～95重量部の存在下に、グラフト交叉剤 (B) 0.1～10重量部を添加して反応させ、さらに分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (D) 100～20重量%およびその他の共重合可能な単量体 (E) 0～80重量%からなる単量体 (F) 0～10重量部を1段以上反応させ、さらにラテックスを中和した後、さらに分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (G) 100～20重量%およびその他の共重合可能な単量体 (H) 0～80重量%からなる単量体 (I) 0～10重量部を1段以上反応させ、さらにビニル系単量体 (C) 5～70重量部 ((A)、(B)、(F)、(I)、(C) 合わせて100重量部) を1段以上重合して得られる請求項1又は2記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項4】 グラフト交叉剤 (B) および単量体 (F) の反応温度が20

～60℃である請求項1～3何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項5】 変成されたポリオルガノシロキサン（A）100重量部を作製する際に用いるグラフト交叉剤が0.1～10重量部である請求項1～4何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項6】 請求項1～5何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体と熱可塑性樹脂を含んでなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体およびそれを含有する難燃性に優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネート系樹脂は、優れた耐衝撃性、耐熱性、電気的特性などにより、電気・電子部品、OA機器、家庭用品あるいは建築材料として広く用いられている。ポリカーボネート系樹脂は、ポリスチレン系樹脂などに比べると高い難燃性を有しているが、電気・電子部品、OA機器などの分野を中心に、高い難燃性を要求される分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。例えば、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の添加が従来広く行なわれている。しかし、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の多くは毒性の面で問題があり、特に有機ハロゲン系化合物は、燃焼時に腐食性ガスを発生するという問題があった。このようなことから、近年、非ハロゲン・非リン系難燃剤による難燃化の要求が高まりつつある。

【0003】

非ハロゲン・非リン系難燃剤としては、ポリオルガノシロキサン系化合物（シリコーンともいう）の利用が提案されている。従来、ポリオルガノシロキサン系化合物を利用して難燃性樹脂組成物を得る方法としては、モノオルガノポリシロ

キサンからなるシリコーン樹脂を非シリコーンポリマーに混練することで難燃性樹脂を得る方法（特許文献1）、ポリオルガノシロキサン100重量部とシリカ充填剤10～150重量部とを混合することによって調製したシリコーン樹脂を熱可塑性樹脂に分散させることで難燃性樹脂組成物をうる方法（特許文献2）、重量平均分子量が1万以上27万以下の溶剤に可溶なシリコーン樹脂を芳香環を含有する非シリコーン樹脂に添加することで難燃性樹脂組成物がえられること（特許文献3）、等が知られている。しかしながらシリコーン樹脂は、難燃性の付与の効果が認められるが不十分で、それを補うため量を増やすと樹脂組成物の耐衝撃性を悪化させ、難燃性と耐衝撃性の双方に優れた難燃性樹脂組成物をうることが困難という課題がある。

【0004】

ポリオルガノシロキサン系化合物を利用して耐衝撃性をもつ難燃性樹脂組成物を得る方法としては、ポリオルガノシロキサングムとポリアルキル（メタ）アクリレートゴムとからなる複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合した複合ゴム系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られること（特許文献4）、芳香族基を有するポリオルガノシロキサンとビニル系重合体との複合粒子にビニル系単量体をグラフトしたポリオルガノシロキサン系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られること（特許文献5）、 $0.2\mu\text{m}$ 以下のポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られること（特許文献6）、 $0.2\mu\text{m}$ 以下のポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体とポリテトラフルオロエチレンをそれぞれ特定量用いて熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られること（特許文献7）等が知られている。しかしながらいずれの難燃性樹脂組成物も、耐衝撃性は満足できるレベルであるが、市場で高まる薄肉分野の成型体では十分なレベルの難燃性が得られておらず、大幅な難燃性の向上が期待されている。

【0005】

【特許文献1】

特開昭 54-36365 号公報

【0006】

【特許文献 2】

特開平 8-113712 号公報

【0007】

【特許文献 3】

特開平 10-139964 号公報

【0008】

【特許文献 4】

特開 2000-17029 号公報

【0009】

【特許文献 5】

特開 2000-226420 号公報

【0010】

【特許文献 6】

特開 2000-264935 号公報

【0011】

【特許文献 7】

特開 2002-348453 号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、非ハロゲン・非リン系難燃剤として利用できる難燃性・耐衝撃性改良効果に優れたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の提供および該グラフト共重合体を用いて難燃性と耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、従来ポリオルガノシロキサン重合時に全量混合していたグラフト交叉剤の一部を分割し、ポリオルガ

ノシロキサンの重合転化率が平衡状態に達した後で、残りのグラフト交叉剤を特定条件下で重合し、さらに上記ポリオルガノシロキサンラテックスにビニル系単量体を重合したグラフト共重合体を熱可塑性組成物に配合することで、難燃性と耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物がえられることを見出し本発明を完成するに至った。

【0014】

すなわち、本発明は、

グラフト交叉剤に変成されたラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) 30～95重量部の存在下に、グラフト交叉剤 (B) 0.1～10重量部を添加して反応させ、さらにビニル系単量体 (C) 5～70重量部 ((A)、(B)、(C) 合わせて100重量部) を1段以上重合して得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (請求項1)、

グラフト交叉剤に変成されたラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) 30～95重量部の存在下に、グラフト交叉剤 (B) 0.1～10重量部を添加して反応させ、さらに分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (D) 100～20重量%およびその他の共重合可能な単量体 (E) 0～80重量%からなる単量体 (F) 0～10重量部を1段以上反応させ、さらにビニル系単量体 (C) 5～70重量部 ((A)、(B)、(F)、(C) 合わせて100重量部) を1段以上重合して得られる前記記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (請求項2)、

グラフト交叉剤に変成されたラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) 30～95重量部の存在下に、グラフト交叉剤 (B) 0.1～10重量部を添加して反応させ、さらに分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (D) 100～20重量%およびその他の共重合可能な単量体 (E) 0～80重量%からなる単量体 (F) 0～10重量部を1段以上反応させ、さらにラテックスを中和した後、さらに分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (G) 100～20重量%およびその他の共重合可能な単量体 (H) 0～80重量%からなる単量体 (I) 0～10重量部を1段以上反応させ、さらにビニル系単量体 (C) 5～70重量部 ((A)、(B)、(F)、(I)、(C) 合わせ

て100重量部)を1段以上重合して得られる前記記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(請求項3)、
グラフト交叉剤(B)および単量体(F)の反応温度が20~60℃である前記記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(請求項4)、
変成されたポリオルガノシロキサン(A)100重量部を作製する際に用いるグラフト交叉剤が0.1~10重量部である前記記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(請求項5)、
前記記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体と熱可塑性樹脂を含んでなる樹脂組成物(請求項6)、
に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、グラフト交叉剤に変成されたラテックス状態のポリオルガノシロキサン(A)30~95重量部の存在下にグラフト交叉剤(B)0.1~10重量部を添加して反応させ、さらにビニル系単量体(C)5~70重量部((A)、(B)、(C)合わせて100重量部)を1段以上重合して得られる。好ましい態様としては、グラフト交叉剤に変成されたラテックス状態のポリオルガノシロキサン(A)30~95重量部の存在下にグラフト交叉剤(B)0.1~10重量部を添加して反応させた後に、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(D)100~20重量%およびその他の共重合可能な単量体(E)0~80重量%からなる単量体(F)0~10重量部を1段以上反応させることである。更に好ましい態様としては、前記分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(D)100~20重量%およびその他の共重合可能な単量体(E)0~80重量%からなる単量体(F)0~10重量部を1段以上反応させた後に中和反応を行うことであり、もっとも好ましい態様としては、前記中和後、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(G)100~20重量%およびその他の共重合可能な単量体(H)0~80重量%からなる単量体(I)0~10重量部を1段以上反応させることにある。

【0016】

本発明に用いるポリオルガノシロキサンは、通常の乳化重合でも得られるが、ラテックス状態での粒子径分布が狭くでき、難燃性が良好になる利点などからもシード重合を利用した方が好ましい。シード重合に用いるシードポリマーはアクリル酸ブチルゴム、ブタジエンゴム、ブタジエーンスチレンやブタジエーンアクリロニトリルゴム等のゴム成分に限定されるものではなく、アクリル酸ブチルスチレン共重合体やスチレンアクリロニトリル共重合体等の重合体でも問題ない。またシードポリマーの重合には、連鎖移動剤を添加しても良い。

【0017】

使用されるオルガノシロキサンは、一般式 $R_mSiO_{(4-m)/2}$ (式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基であり、mは0～3の整数を示す) で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状または環状構造を有するが、好ましくは環状構造を有するオルガノシロキサンである。このオルガノシロキサンの有する置換または非置換の1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、およびそれらをシアノ基などで置換した置換炭化水素基などをあげることができる。

【0018】

オルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン (D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン (D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6)、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほかに、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができる。これらオルガノシロキサンは、単独でも、あるいは2種以上を併用することができる。

【0019】

本発明に用いるポリオルガノシロキサンの重合ではグラフト交叉剤を使用し、必要によっては架橋剤を使用することが出来る。

【0020】

変成されたポリオルガノシロキサン (A) を作製するために用いるグラフト交叉剤および後添加に用いるグラフト交叉剤 (B) は、例えば、p-ビニルフェニ

ルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルエチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メダクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられ、これらの1種以上を適宜選択して使用することが出来る。

【0021】

前記グラフト交叉剤は、前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、3官能以上のシラン化合物などと共重合し、共重合体の側鎖または末端にビニル系重合性基を導入するための成分であり、このビニル系重合性基は後述するビニル系単量体(C)および/または単量体(I)および/または単量体(F)から形成されるビニル系(共)重合体と化学結合する際のグラフト活性点として作用する。さらには、ラジカル重合開始剤によってグラフト活性点間をラジカル反応させて架橋結合を形成させることができ架橋剤としても使用できる成分でもある。このためグラフト交叉剤の総使用量は、オルガノシロキサン粒子に対して0.1~10重量%が好ましく、さらには0.5~5重量%が好ましい。グラフト交叉剤の使用量が10重量%を超えると過剰に架橋結合が形成されて最終成形体の難燃性や耐衝撃性が低下する場合があります、逆にグラフト交叉剤の使用量が0.1重量%未満になるとグラフト活性点が減少して最終成形体の難燃性や成形性が低下する恐れがある。

【0022】

本発明では従来ポリオルガノシロキサン重合時に全量混合していたグラフト交叉剤の一部を分割添加し、ポリオルガノシロキサンの重合転化率が平衡状態に達した後、そのラテックスにグラフト交叉剤の残りの分割分をポリオルガノシロキサンの開環重合反応の進行し難い条件下で添加・反応させたラテックスを用いたグラフト共重合体が、高い耐衝撃性を維持したままで高い難燃性を示すことを見出した。これはポリオルガノシロキサンの開環重合反応の進行し難い条件下でグラフト交叉剤を添加することにより、ポリオルガノシロキサンの平衡反応でグラ

フト交叉剤が粒子内部に取り込まれる速度が低下し、これによりグラフト交叉剤が表層部に多く偏在した粒子が形成されたものと推測される。これにより従来ポリオルガノシロキサン^{（１）}の粒子内部に均一に存在していたためにグラフト活性点として機能していなかった中央層のグラフト交叉剤が粒子表面に集中することで、従来の粒子に比べてグラフト活性点の機能を有効に活用させることに成功したものと推測される。このためグラフト交叉剤の総使用量を維持したままで有効なグラフト活性点の数が増加し、最終成型体で耐衝撃性を維持したまま難燃性が向上する。

【0023】

なお、変成されたポリオルガノシロキサン（A）に用いるグラフト交叉剤は、変成されたポリオルガノシロキサン（A）100重量部得るために、0.1～10重量部を使用することが好ましく、さらには1～4重量部使用することが好ましい。グラフト交叉剤の使用量が0.1重量部未満になると難燃性と最終成型体の外観が低下する傾向にあり、10重量部を超えると耐衝撃性の低下する傾向がある。変成されたポリオルガノシロキサン（A）は、たとえば、オルガノシロキサンとグラフト交叉剤および水を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態にすることで反応させ、変成されたポリオルガノシロキサンを得る。

【0024】

またグラフト交叉剤（B）を直接、酸性状態のポリオルガノシロキサンに添加すると、ポリオルガノシロキサン粒子と反応する前にグラフト交叉剤どうしが反応して異物を生成し、難燃性と耐衝撃性の低下の原因となる。このためグラフト交叉剤は予め少量の乳化剤を含有する純水にてエマルジョン化してから用いることが望ましい。

【0025】

また酸性状態下におけるポリオルガノシロキサンの平衡反応は温度によって変化するため、変成されたポリオルガノシロキサン（A）とグラフト交叉剤（B）の反応温度は20～60℃が好ましく、さらには30～50℃が好ましい。20℃より低いと単量体（F）のラジカル重合反応が進行せずに未反応の単量体が増

加し、60℃を超えるとポリオルガノシロキサン平衡反応が過度に進行して有効なグラフト活性点が減少して十分な難燃性改良効果が得られない場合がある。さらに酸性条件下でラテックスを長時間放置すると平衡反応により粒子表面のグラフト交叉剤が減少するため、反応終了後は速やかに水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。

【0026】

本発明に用いる単量体(F)は、難燃化効果および耐衝撃性改良効果を向上するために使用するものである。また、単量体(F)を2分割し、その分割分(I)をグラフト交叉剤(B)の反応後、中和工程の後に使用することにより、ポリオルガノシロキサンの重合率を向上させることが出来る。

【0027】

単量体(F)を構成する分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(D)、単量体(I)を構成する分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(G)は、好ましくは100~20重量%、更に好ましくは100~50重量%、特に好ましくは100~80重量%、および、単量体(F)を構成するその他の共重合可能な単量体(E)、単量体(I)を構成するその他の共重合可能な単量体(H)は、好ましくは0~80重量%、更に好ましくは0~50重量%、特に好ましくは0~20重量%である。多官能性単量体(D)、(G)の量が少なすぎる場合、共重合可能な単量体(E)、(H)の量が多すぎる場合、いずれも、最終的にえられるグラフト共重合体の難燃性改良効果と耐衝撃性改良効果が低くなる傾向にある。

【0028】

分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体(D)、(G)の具体例としては、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0029】

その他の共重合可能な単量体(E)、(H)の具体例としては、スチレン、 α

ーメチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸エステル系単量体などが挙げられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0030】

さらにポリオルガノシロキサン粒子100重量部に対する単量体（F）の使用量は、単量体（I）を合わせて、下限は好ましくは1重量部以上、上限は好ましくは10重量部未満、さらには8重量部未満が好ましい。単量体（F）と単量体（I）の総量が1重量部未満の場合、もしくは単量体（F）と単量体（I）の総量が10重量部を超える場合、いずれも最終的にえられるグラフト共重合体の難燃性改良効果と耐衝撃性改良効果が低くなる傾向がある。分割して添加する際の単量体（I）の量は、好ましくは1～10重量部であり、更に好ましくは1～3重量部である。この範囲内であると、ポリオルガノシロキサンの重合率が向上し、更に難燃性も向上するため好ましい。

【0031】

本発明に用いるビニル系単量体（C）は、グラフト共重合体と熱可塑性樹脂との相溶性を確保して熱可塑性樹脂にグラフト共重合体を均一に分散させるために使用される成分である。ビニル系単量体（C）の具体例としては、前記その他の共重合可能な単量体（E）、（H）と同じものが挙げられる。具体的には、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸エステル系単量体などが挙げられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0032】

また前述の単量体（F）、単量体（I）およびビニル系単量体（C）を重合に供する際には、乳化重合が適用でき、グラフト交叉剤によって変成されたポリオルガノシロキサン（A）のラテックス中でラジカル重合を行なえばよい。

【0033】

前記ラジカル重合としては、ラジカル重合開始剤を熱分解することにより反応を進行させる方法でも、また、還元剤を使用するレドックス系での反応でもよく、とくに限定はない。

【0034】

ラジカル重合開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシラウレイト、*p*-メンタンハイドロオキシド、*t*-ヘキシルハイドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、コハク酸パーオキシド、シクロヘキサンノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどの有機過酸化化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などが挙げられる。このうち、反応性の高さから有機過酸化化物または無機過酸化化物が特に好ましい。

【0035】

また、前記レドックス系で使用される還元剤としては硫酸第一鉄／グルコース／ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄／デキストロース／ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄／ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート／エチレンジアミン酢酸塩などの混合物などが挙げられる。

【0036】

乳化重合によって得られたグラフト共重合体ラテックスからポリマーを分離する方法としては、例えばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法などが挙げられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0037】

このようにして得られるグラフト共重合体は、各種の熱可塑性樹脂に配合され、難燃性・耐衝撃性に優れた樹脂組成物を与える。

【0038】

前記熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネートを50重量%以上含んだポリカーボネート系樹脂が良好な難燃性が得られるという点で好ましい。ポリカーボネート系樹脂の好ましい具体例としては、ポリカーボネート、ポリカーボネート／ポリエチレンテレフタレート混合樹脂およびポリカーボネート／ポリブチレンテレフタレート混合樹脂などのポリカーボネート／ポリエステル混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリルスチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート／ブタジエンスチレン共重合体（HIPS樹脂）混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリルブタジエンゴムスチレン共重合体（ABS樹脂）混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリルブタジエンゴム- α -メチルスチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート／スチレンブタジエンゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリル-アクリルゴムスチレン共重合体（AAS樹脂）混合樹脂などを用いることができる。

【0039】

熱可塑性樹脂に対する前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の添加量としては、難燃性の点から熱可塑性樹脂100重量部に対して、該グラフト共重合体0.1～20重量部を配合することが好ましい。0.1重量部より少ないと最終成形体の難燃性が向上しない場合がある。また、20重量部を越えると成形体の成形性（特に流動性）が大きく低下する恐れがある。

【0040】

ラテックスから凝固・熱処理・脱水・乾燥されたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の難燃剤粉体と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行うことができる。

【0041】

このとき、通常使用される配合剤、すなわち酸化防止剤、滴下防止剤、高分子加工助剤、難燃剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子滑剤などを配合することができる。

【0042】

難燃性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

【0043】

本発明の難燃性樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されないが、例えば、デスクトップ型コンピューター、ノート型コンピューター、タワー型コンピューター、サーバー型コンピューター、プリンター、コピー機などの難燃性が必要となる用途が挙げられる。

【0044】

得られた成形品は難燃性と耐衝撃性に優れたものとなる。

【0045】

【実施例】

本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

[重合転化率]

ラテックスを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、 $100 \times \text{固形成分量} / \text{仕込み単量体量} (\%)$ で算出した。

[耐衝撃性]

ASTM D-256 に準じて、ノッチつき1/8インチバーを用いて0℃でのアイゾット試験により評価した。

[難燃性]

UL94 V試験により評価した。

(参考例1)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、純水300重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ(SDBS)8重量部(固形分)を混合したのち50℃に昇温し、液温が50℃に達した後、窒素置換を行う。その後、ブチルアクリレート(BA)10重量部、t-ドデシルメ

ルカプタン (tDM) 3 重量部、パラメンタンハイドロパーオキサイド 0.01 重量部を加える。30 分のち硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.002 重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.005 重量部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ソーダ 0.2 重量部を加えてさらに 1 時間重合させた。その後、ブチルアクリレート (BA) 90 重量部、t-ドデシルメルカプタン (tDM) 27 重量部、パラメンタンハイドロパーオキサイド 0.1 重量部の混合液を 3 時間かけて連続追加する。2 時間の後重合を行いシードポリマーラテックス (SE-1) を得た。得られたシードポリマーラテックスの重合率は 92 重量%であり、体積平均粒子径は $0.04 \mu\text{m}$ であった。

(参考例 2)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに、参考例 1 で得たシードポリマー (SE-1) を 2 重量部 (固形分) 仕込んだ。その後、純水 300 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ (SDBS) 0.5 重量部 (固形分)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4) 98 重量部、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン (MP r DMS) 4 重量部の成分からなる混合物をホモミキサーで 7000 rpm で 5 分間攪拌してエマルションを調製して一括で添加した。

【0046】

つぎに 10% ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 1 重量部 (固形分) を添加し、攪拌しながら窒素気流下で 80℃ まで昇温した。80℃ で 15 時間攪拌を続けた後 25℃ に冷却して 30 時間放置した。

【0047】

つぎに上記ポリオルガノシロキサン粒子を攪拌しながら窒素気流下で 40℃ まで昇温した。40℃ 到達後、純水 5.2 重量部、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン (MP r DMS) 1 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ (SDBS) 0.005 重量部 (固形分) の成分からなる混合物をスターラーで 30 分間攪拌して調整したエマルションを一括で添加し 5 分間攪拌を続けた。つぎにナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート (SF S) 0.06 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム (EDTA) 0.0006 重量部、硫酸第一

鉄 0.00015 重量部を添加したのち、メタクリル酸アリル (ALMA) 3.8 重量部と α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート (RY-1) 0.1 重量部 (固形分) の混合物を一括で追加し、40℃で3時間撹拌を続けた。その後、水酸化ナトリウムで pH を 6.5 にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサンラテックス (SR-1) を得た。得られたポリオルガノシロキサンラテックスの重合率と体積平均粒子径を表 1 に示す。

(参考例 3)

オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4) と同時に混合するメルカプトプロピルジメトキシメチルシラン (MP r DMS) を 3 重量部とし、冷却・放置・昇温ののちに添加するエマルジョンの成分を、純水 10.5 重量部、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン (MP r DMS) 2 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ (SDBS) 0.01 重量部 (固形分) にする以外は参考例 2 と同様に合成し、ポリオルガノシロキサンラテックス (SR-2) を得た。得られたポリオルガノシロキサンラテックスの重合率と体積平均粒子径を表 1 に示す。

(参考例 4)

オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4) と同時に混合するメルカプトプロピルジメトキシメチルシラン (MP r DMS) を 2 重量部とし、冷却・放置・昇温ののちに添加するエマルジョンの成分を、純水 15.7 重量部、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン (MP r DMS) 3 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ (SDBS) 0.015 重量部 (固形分) にする以外は参考例 2 と同様に合成し、ポリオルガノシロキサンラテックス (SR-3) を得た。得られたポリオルガノシロキサンラテックスの重合率と体積平均粒子径を表 1 に示す。

(参考例 5)

オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4) と同時に混合するメルカプトプロピルジメトキシメチルシラン (MP r DMS) を 5 重量部とし、冷却・放置・昇温ののちのエマルジョン添加を行わない以外は参考例 2 と同様に合成し、ポリオルガノシロキサンラテックス (SR-4) を得た。得られたポリオルガノシロ

キサンラテックスの重合率と体積平均粒子径を表1に示す。

(参考例6)

オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4) と同時に混合するメルカプトプロピルジメトキシメチルシラン (MP r DMS) を0重量部とし、冷却・放置・昇温ののちに添加するエマルジョンの成分を、純水26.2重量部、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン (MP r DMS) 5重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ (SDBS) 0.025重量部 (固形分) にする以外は参考例2と同様に合成し、ポリオルガノシロキサンラテックス (SR-5) を得た。得られたポリオルガノシロキサンラテックスの重合率と体積平均粒子径を表1に示す。

(実施例1～3、比較例1～2)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、表2に示すポリオルガノシロキサン粒子70重量部 (固形分) を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で40℃まで昇温した。40℃到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート (SFS) 0.39重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム (EDTA) 0.004重量部、硫酸第一鉄0.001重量部を添加したのち、メタクリル酸アリル (ALMA) 3重量部とp-メンタンハイドロパーオキシサイド (RY-2) 0.11重量部 (固形分) の混合物を一括で追加し、40℃で1時間攪拌を続けた。そののち、メタクリル酸メチル (MMA) 30重量部とp-メンタンハイドロパーオキシサイド (RY-2) 0.23重量部 (固形分) の混合物を1.5時間かけて滴下追加し、追加終了後3時間攪拌を続けてグラフト共重合体ラテックスを得た。得られたグラフト共重合体ラテックスの重合率と体積平均粒子径を表2に示す。

【0048】

つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、2.5%塩化カルシウム水溶液4重量部 (固形分) を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを95℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体 (SG-1～5) を得た。

(実施例 4～6、比較例 3～4)

ポリカーボネート樹脂（帝人化成株式会社製、商品名：パンライト L1225 WX）および滴下防止剤はポリテトラフルオロエチレン（ダイキン工業株式会社製、商品名：ポリフロン FA-500）および実施例 1～3、比較例 1～2 で得たポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（SG-1～5）の粉体を用いて表 3 に示す組成で配合した。

【0049】

得られた配合物を 2 軸押出機（株式会社日本製鋼所製 TEX44SS）で 270℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。得られたペレットをシリンダー温度 280℃に設定した株式会社ファナック（FANUC）製の FAS100B 射出成形機で 1/20 インチの難燃性評価用試験片および 1/8 インチの耐衝撃性評価用試験片を作成した。得られた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。成型体の耐衝撃性と難燃性の結果を表 3 に示す。

(比較例 5)

ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体を無添加にする以外は比較例 3～4 と同様に配合・成型・評価を行いその結果を表 3 に示した。

【0050】

【表1】

	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6
ポリオルガノ シロキサン粒子(A) (部)	SE-1	2	2	2	2
	D4	98	98	98	98
	MPDMS	4	2	5	0
ゲラフト交叉剤(B) (部)	MPDMS	1	3	0	5
単量体(E) (部)	ALMA	3.8	3.8	3.8	3.8
	RY-1	0.1	0.1	0.1	0.1
単量体重合率(%)	(E)反応後	99	99	99	99
D4重合率(%)	(A)作成時	85	85	85	85
	(E)反応後	89	87.5	88.5	86.5
粒子径(μm)		0.23	0.24	0.23	0.25
ポリオルガノシロキサン粒子No.	SR-1	SR-2	SR-3	SR-4	SR-5

【0051】

【表 2】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
ポリオルガノ シロキサン粒子 (部)	SR-1	70	—	—	—	—
	SR-2	—	70	—	—	—
	SR-3	—	—	70	—	—
	SR-4	—	—	—	70	—
	SR-5	—	—	—	—	70
単量体(H) (部)	ALMA	3	3	3	3	3
	RY-2	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
単量体(I) (部)	MMA	30	30	30	30	30
	RY-2	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
D4重合率(%)		91	91	88	90	87
粒子径(μm)		0.24	0.25	0.25	0.24	0.25
グラフト共重合体No.		SG-1	SG-2	SG-3	SG-4	SG-5

【0052】

【表 3】

		実施例4	実施例5	実施例6	比較例3	比較例4	比較例5
熱可塑性樹脂(部)	PC	100	100	100	100	100	100
ガラス共重合体 (部)	SG-1	3	—	—	—	—	—
	SG-2	—	3	—	—	—	—
	SG-3	—	—	3	—	—	—
	SG-4	—	—	—	3	—	—
	SG-5	—	—	—	—	3	—
滴下防止剤(部)	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
難燃性 1.2mm厚成型体	総燃焼秒数(秒) ドリップの有無 判定	31 無 V-0	28 無 V-0	45 無 V-0	59 無 V-1	67 有 Not-V	90 有 Not-V
耐衝撃性 1/8inchIZOD強度	0°C (kJ/m ²)	42	49	35	35	23	12

【0053】

【発明の効果】

本発明により、熱可塑性樹脂に添加することにより、難燃性と耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物を与える難燃剤を得ることができ、また該難燃剤を熱可塑

性樹脂に配合することにより難燃性と耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物をうる
ことができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非ハロゲン・非リン系難燃剤として利用できるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の提供、ならびに該グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合することにより難燃性と耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 グラフト交叉剤に変成されたラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) 30～95重量部の存在下に、グラフト交叉剤 (B) 0.1～10重量部を添加して反応させ、単量体 (F) 0～10重量部を1段以上反応させ、さらにラテックスを中和した後、さらに単量体 (I) 0～10重量部を1段以上反応させ、さらにビニル系単量体 (C) 5～70重量部 ((A)、(B)、(F)、(I)、(C) 合わせて100重量部) を1段以上重合して得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【選択図】 なし。

特願 2 0 0 3 - 1 2 7 9 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社